

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-182672

(P2000-182672A)

(43)公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51)Int.Cl.  
H 01 M 10/40  
2/16

識別記号

F I  
H 01 M 10/40  
2/16テマコード(参考)  
B 5 H 02 1  
P 5 H 02 9

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-360455

(22)出願日 平成10年12月18日 (1998.12.18)

(71)出願人 000004282  
日本電池株式会社  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地  
(72)発明者 島山 順一  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
Fターム(参考) 5H021 C000 E003 E004 E006 E010  
HH06  
5H029 A003 A003 A006 A007 A012  
A003 A004 A005 A007 A016  
EJ12 HJ14

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

## (57)【要約】

【課題】有孔性高分子電解質を使用した非水電解質二次電池においては、固体高分子電解質膜の機械的強度がきわめて弱く、取り扱いが困難であった。また、固体高分子電解質が極めて薄いために、内部短絡が起こりやすく、電池が発火するなどの危険性があった。

【解決手段】ガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物を含む有孔性高分子電解質膜を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極および有孔性高分子電解質膜を備え、上記有孔性固体高分子電解質膜がガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物を含むことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】ガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物がポリイミドであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子電解質を用いた非水電解質電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器の急激な小型軽量化に伴い、その電源である電池に対して小型で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれております、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が要望されている。これらの要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。その例として、正極にコバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物又はスピネル型リチウムマンガン酸化物を用い、負極にリチウムが吸蔵・放出可能な炭素材料などを用い、電解質として有機電解液を用いた、高エネルギーで長寿命な4V級非水電解質二次電池が実用化されている。これらのリチウム系二次電池においては、有機電解液を使用しているため、電解液が漏れやすいという欠点を持ち、電池の密閉方法などの製造方法が複雑であった。そこで、液漏れのない電池系として、固体高分子電解質を使用する電池が開発された。初期の固体高分子電解質は、ポリエチレンオキシド等のポリマーと過塩素酸リチウム等のリチウム塩を混合したもので、室温でのリチウムイオン電導度が低いという欠点をもっていた。固体高分子電解質の室温でのリチウムイオン電導度を高めるために、固体高分子電解質と有機電解液の混合系を使用したり、有孔性固体高分子電解質を用いてその孔中に有機電解液を保持させる等の工夫がなされている。特に、有孔性固体高分子電解質膜は、高分子膜の孔中にリチウムイオン導電性非水電解液を含み、さらに高分子膜自身もリチウムイオンが通過可能なりチウムイオン導電性電解質膜であり、室温でのリチウムイオン電導度が高く、高率放電が可能で大容量の電池に適している。一方、有孔性固体高分子電解質膜を使用した電池では、電解質そのものが柔軟性に富み、しかも薄くすることが可能のこと、さらに電解質を薄くすればそれだけ電解質の電導度が高くなるため、できるだけ薄い電解質を使用することが好ましい。このような有孔性固体高分子

10

電解質膜を使用した電池は、あらかじめ調製された正極と負極とを有孔性固体高分子電解質膜を介在させて組み合わせたのち、巻回または積層して作られ、高率での放電や低温での放電が可能となる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、有孔性固体高分子電解質膜はポリマーとリチウム塩とから構成され、さらに有機電解液を含ませる場合もあるために、その機械的強度がきわめて弱く、取り扱いが困難で、製造工程が複雑であった。また、有孔性固体高分子電解質が極めて薄いために、過充電時のリチウムデンドライトの発生や、放電時の正極の膨張等の原因によって、内部短絡を起こし、電池が発火したり爆発するという危険性があった。本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、機械的強度が強く、安全性の高い電池を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質電池は、正極、負極および有孔性高分子電解質膜を備え、上記有孔性高分子電解質膜がガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物を含むものであり、さらに、ガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物としてはポリイミドが好ましい。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明になる非水電解質二次電池は有孔性固体高分子電解質を備え、有孔性固体高分子電解質中にガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物を含むものである。耐熱性高分子化合物を含む有孔性固体高分子電解質膜は、つきのような溶媒抽出法によって作製される。まず、有機電解液で膨潤または湿潤する性質を持つ高分子の粉末を有機溶媒(a)に溶解して高分子溶液を作製し、この高分子溶液に耐熱高分子化合物を加えて均一に分散させた溶液とし、この溶液を水やアルコール等の抽出用溶媒(b)中に浸漬し、有機溶媒(a)を抽出して、目的の多孔度をもつ有孔性固体高分子膜を得る。この有孔性固体高分子膜の固体高分子部分を有機電解液で膨潤させ、さらに孔中に有機電解液を含ませて、有孔性固体高分子電解質膜とした。有孔性固体高分子電解質膜に耐熱性高分子化合物を含ませることにより、有孔性固体高分子電解質膜の機械的強度が高まり、取り扱いが容易となる。また、一般に、有孔性固体高分子膜を構成する高分子化合物の融点は低い。例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)の融点は約170°Cであり、電池が内部短絡を起こして170°C以上の高温になった場合に、ただちに融解して、電池の発火や爆発等を引き起こす危険性がある。そこで、有孔性固体高分子膜中に300°C以上の温度で機械的強度が保持される耐熱性高分子化合物を存在させることにより、電池が内部短絡を起こして高温になった場合でも、耐熱性高分子化合物はなんら変化せず、有孔性固体高分子膜の形

20

30

50

状を元の状態に保つため、電池の発火や爆発等を抑制することができる。なお、ここで「耐熱性高分子化合物」とは、一般的には、300～600°Cで空気中で機械的強度が保持されるという高温時の寸法安定性に優れ、さらに、高温時における耐加水分解性、耐薬品性などの化学的安定性をもつ高分子化合物をさす。このような高分子化合物として、例えばアメリカ航空宇宙局では、「330°Cで400時間、538°Cで80時間有用な機械的、化学的性質が保持されること」と規定している。物理的耐熱性の一つの指標としてガラス転移点がある。ガラス転移点は対称性が良く、剛直な化学構造をもつものほど高くなり、対称性の悪いものや、ベンゼン環の間にCOやOがはいったものは低下する。このような耐熱性高分子化合物の構造は、主に線状、段階はしご型、はしご型に分類される。線状耐熱性高分子化合物の例としてはポリフェニレン、段階はしご型耐熱性高分子化合物の例としてはポリイミド、はしご型耐熱性高分子化合物の例としてはポリアセレンがある。本発明になる非水電解質二次電池は、このようにして作製した耐熱性高分子化合物を含んだ有孔性固体高分子電解質膜と、正極と、負極とを備えたものであり、平板状の正極と電解質膜と負極とを交互に積層した極板群、あるいは帯状の正極板と負極板の間に電解質膜を挟んで巻回した極板群を使用するものである。本発明になる有孔性固体高分子電解質膜に含ませる、ガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物としては、ポリフェニレン、ポリフェニレンアミド、芳香族ポリエーテル、ポリスルファン、ポリアントラセン、ポリイミド、ポリキナゾロン、ポリアセレン、ブラックオーロン等、もしくはこれらの混合物を使用することができる。なお、これらの耐熱性高分子化合物の中では、対称性が良く、剛直な構造をもち、高いガラス転移点を有する、耐熱性に優れ、入手が容易な、ポリイミドを使用することがが好ましい。ガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物の形状としては、球状、塊状、繊維状など、種々の形状のものが使用できる。また有孔性固体高分子電解質膜への耐熱性高分子化合物の添加量は、使用する固体高分子電解質の材質と耐熱性高分子化合物の材質によって選択すればよい。ただし、添加量が少なすぎると目的の機械的強度が得られないし、内部短絡時の電池の発火や爆発の抑制効果は小さく、また、添加量が多すぎると高分子固体電解質膜の電導度が低下して、電池特性が低下するため、添加量は適当な範囲に限定する必要がある。そのため耐熱性高分子化合物の添加量は、固体高分子100重量部に対し、10～40重量部とすることが好ましい。また、有孔性高分子電解質膜の多孔度は、室温で高いリチウムイオン電導度を得るために、20～90%であることが好ましい。有孔性高分子電解質膜に使用する高分子としては、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリエチレン

オキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルビロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレンおよびポリイソブレン、もしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよい。また、上記高分子を構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。これらの高分子の中では、PVdF、PVC、PANを用いた場合に、特に優れた特性を示す電池が得られた。その理由は、有機電解液に対するPVdF、PVCおよびPANの膨潤性が、他の高分子よりも高いためである。

【0006】また、有孔性固体高分子電解質の固体高分子中および孔中に含有させる電解液としては、有機溶媒とリチウム塩の混合溶液を使用する。その有機溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用してもよい。また、電解液に溶解するリチウム塩としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(COCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびLiN(COCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などの塩もしくはこれらの混合物を使用することができる。さらに、電池の正極活物質としては、無機化合物としては、組成式Li<sub>x</sub>MO<sub>y</sub>、またはLi<sub>y</sub>M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ただし、Mは遷移金属、0≤x≤1、0≤y≤2）で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、MnO<sub>2</sub>、FeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>S<sub>2</sub>等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性高分子等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。さらに、電池の負極活物質としては、リチウムまたは/およびリチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質である炭素材料やグラファイト等、その他に、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、LiFeO<sub>2</sub>等の遷移金属複合酸化物、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、Li<sub>x</sub>(Li<sub>1-x</sub>N)等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0007】

50 【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明す

る。

[実施例1] 正極活物質にコバルト酸リチウム、負極活物質にグラファイト、多孔性固体高分子電解質にポリフッ化ビニリデン(PVdF) + ポリイミド(耐熱性高分子化合物) / エチレンカーボネート + ジエチルカーボネート + 六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)系を使用した、非水電解質二次電池を作製した。

[0008] 正極板は、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>) 70wt%、アセチレンブラック6wt%、ポリフッ化ビニリデン(PVdF) 9wt%、n-メチル-2-ピロリドン(NMP) 15wt%を混合したもの 10 を、厚さ20μmのアルミニウム箔上に塗布し、150°Cで乾燥してNMPを蒸発させ、この操作をアルミニウム箔の両面におこなった後に、プレスすることによって作製した。プレス後の正極板の厚さは170μmであった。

[0009] 負極板は、グラファイト81wt%、PVdF 9wt%、NMP 10wt%を混合したものを、厚さ14μmの銅箔上に塗布し、150°Cで乾燥してNMPを蒸発させ、この操作を銅箔の両面に対しておこなった後に、プレスすることによって作製した。プレス後の負極の厚さは190μmであった。耐熱性高分子化合物を含む有孔性固体高分子電解質膜はつきの溶媒抽出法によって作製した。まず、平均分子量60,000のポリフッ化ビニリデン(PVdF)の粉末12gを88gのN-メチルピロリドン(NMP)に溶解し、この溶液にポリイミド粉末を加えて均一に分散させた溶液とした。この溶液を水中に浸漬することによってNMPを抽出し、多孔度60%で厚さ25μmの耐熱性高分子化合物を含む有孔性ポリフッ化ビニリデン膜を作製した。なお、ポリイミドの混合量は、1.2g、2.4g、3.6g、4.8g、6.0g、7.2gとしたが、この量 20 はポリフッ化ビニリデンの重量に対し、それぞれ10wt%

\*t%、20wt%、30wt%、40wt%、50wt%、60wt%となっている。次に、正極と耐熱性高分子化合物を含む有孔性ポリフッ化ビニリデン膜と負極とを重ね合わせて、偏平形に巻回し、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmの角型のステンレスケース中に挿入した。この電池の内部に、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒に、1mol/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた電解液を真空注液によって加え、有孔性ポリフッ化ビニリデン膜を電解液によって膨潤させるとともに、孔中にも電解液を含ませ、有孔性固体高分子電解質膜とした。このようにして設計容量400mAhの6種類の非水電解質電池(A)を各5個作製した。まず、ポリフッ化ビニリデンとポリイミドの混合比の異なる6種類の耐熱性高分子化合物を含む有孔性ポリフッ化ビニリデン膜の引っ張り強度を測定した。引っ張り強度の測定法は、JIS L 1096-1990によった。試験片の幅は5cmとし、つかみ幅は20cmとして試験をおこなった。つぎに、6種類の非水電解質電池(A)について、25°Cにおいて、400mA/cellの電流で4.1Vまで、続いて4.1Vの定電圧で2時間充電し、800mA/cellの電流で2.75Vまで放電するという、充放電サイクル試験を行った。さらに、6種類の非水電解質電池(A)について、10サイクルの充放電試験終了後、25°Cにおいて、電源電圧を10Vとし、800mA/cellの電流で連続的に充電し、過充電試験を行った。耐熱性高分子化合物を含む有孔性ポリフッ化ビニリデン膜引っ張り強度試験結果(同じサンプルについて3回測定した平均値)、充放電サイクル試験の10サイクル目の平均放電容量および過充電試験結果を表1にまとめた。

[0010]

[表1]

PVdF 100 に対するポリイミドの混合量、 wt%	ポリイミドを含む有孔性ポリフッ化ビニリデン膜の引っ張り強度 切断時の強さ、kgf	10サイクル目の 平均放電容量 mAh	過充電試験で 発煙が生じた 電池の数
10	1.5	405	3
20	4.3	407	0
30	4.9	404	0
40	5.5	402	0
50	5.8	380	0
60	6.1	335	0

【0011】表1の結果から、耐熱性高分子化合物を含む有孔性ポリフッ化ビニリデン膜の引っ張り強度は、ポリイミドの混合量が20%以上の場合に、取り扱いの際に問題のない4.0 kgf以上の値となり、充放電サイクル試験の10サイクル目の平均放電容量はポリイミドの混合量が40%以下の場合に400mA h以上となり、さらに過充電試験においてはポリイミドの混合量が20%以上の場合に電池から発煙は生じなかった。以上の試験結果から、有孔性ポリフッ化ビニリデン膜において、ポリフッ化ビニリデン100に対するポリイミドの混合量が20~40wt%の範囲の場合に、有孔性ポリフッ化ビニリデン膜の機械的強度が大きく、放電容量が400mA h以上で、しかも安全性に優れた、目的の特性をもつ電池が得られることが示された。

【0012】【実施例2】耐熱性高分子化合物として、芳香族ポリアミドの一種である粉末状のポリ-4-フェニレンイソフタルアミドを使用した以外は実施例1と同一構成である、設計容量400mA hの非水電解質電池(B)を6種類作製した。実施例1と同様の試験を行った結果、表1と同様の結果が得られた。

【0013】【実施例3】耐熱性高分子化合物として、

粉末状のポリスルファンを使用した以外は実施例1と同一構成である、設計容量400mA hの非水電解質電池(C)を作製した。実施例1と同様の試験を行った結果、表1と同様の結果が得られた。

【0014】

【発明の効果】以上述べたように、本発明になる非水電解質二次電池においては、有孔性固体高分子電解質膜に耐熱性高分子化合物を含んでいるために、有孔性固体高分子電解質膜の機械的強度が高まり、取り扱いが容易となり、製造工程が簡単になる。また、有孔性固体高分子電解質膜中に含まれる耐熱性高分子化合物の混合量を調整することにより、有孔性固体高分子電解質膜の電導度の低下がなく、高率放電が可能で大きな放電容量の電池が得られる。さらに、ガラス転移点が200°C以上の耐熱性高分子化合物を使用することにより、電池が内部短絡を起こして高温になった場合に、耐熱性高分子化合物がまったく形状変化せず、その結果、有孔性固体高分子電解質膜の形状が元の状態に保持され、電池の発火や爆発等を抑制することができ、きわめて安全性の高い非水電解質二次電池が得られるものである。

This Page Blank (uspto)